

16/5/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007480116

WPI Acc No: 1988-114050/198817

XRAM Acc No: C88-051063

New and known heterocyclic anilide derivs. - useful as herbicides

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: BAUER K; BIERINGER H; ENRHARDT H; FREY M; MILDENBERG H

Number of Countries: 018 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 264865	A	19880427	EP 87115217	A	19871017	198817 B
DE 3636278*	A	19880505	DE 3636278	A	19861024	198819
AU 8780075	A	19880428				198825
JP 63115861	A	19880520	JP 87266684	A	19871023	198826
BR 8705695	A	19880531				198827
ZA 8707974	A	19880426	ZA 877974	A	19871023	198830
DD 262573	A	19881207				198918
HU 47907	T	19890428				198923

Priority Applications (No Type Date): DE 3636278 A 19861024

Cited Patents: No-SR.Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 264865	A	G			
-----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB GR IT LI LU NL SE

Abstract (Basic): EP 264865 A

(A) Heterocyclic anilides of formula (I) and their salts are new, except for those where: (a) A, B and A' =CH₂; X =O; R₁ =Cl, Me, Et, OEt or n-butoxy; R₂ =H; R₃ =Me, Et, n-Pr or n-Bu; (R₄)_n =H; m = 0-3; (b) A, B and A' =CH₂; X =O; R₂ =H or Et; R₃ =Me or COOMe; (R₄)_n = H or mono-Me; m =0; (c) A, B and A' =CH₂; X =O; (R₁)_m =4-Cl; R₂ =H; R₃ =nicotinoyl; (R₄)_n =H; and (d) A and A' =CH₂; B =O; X =O; (R₁)_m =H; R₂ =H; R₃ =COOMe; (R₄)_n =H: A and A' =CH₂ or S, or one may be CHR₄, C(R₄)₂, SO or SO₂; B =O, S, SO, SO₂, CH₂, CHR₄, C(R₄)₂, NR₅, N-CXR₅ or N-CXXR₅; provided that A and B or A' and B are not both O, S, SO or SO₂; X =O or S; R₁ =(i) halogen or NO₂, (ii) 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, 1-4C alkylthio or 2-9C alkoxy carbonyl all opt. substd. by 1-6 halogen atoms or 1-2 OH gps., or (iii) 3-6C cyclo alkyl, 3-6C alkenyl, 5-6C cycloalkenyl, 3-7C alkynyl, (1-4C) alkoxy (1-4C) alkyl, (1-4C)alkoxy(2-5C)alkoxy carbonyl, (2-9C)alkoxy carbonyl (2-9C)alkoxy carbonyl, (2-9C alkoxy carbonyl)methylamino or XR; R = 3-6C cycloalkyl, 3-6C alkenyl, 5-6C cycloalkenyl, 3-7C alkynyl, (1-4C)alkoxy(1-4C)alkyl or 2-9C alkoxy carbonyl; R₂ =H, 1-4C alkyl or 1-4C hydroxyalkyl; R₃ =H, 1-6C alkyl, 3-6C cycloalkyl, 1-4C halo alkyl, (1-4C)alkoxy(1-4C)alkyl, 3-6C alkoxy carbonylmethyl, phenoxy (1-4C)alkyl, nicotinoyl, 1-imidazolyl carbonyl, R₅, CXZ, COCOZ, SOR₆, SO₂R₆, SO₂NHR₅, SO₂N(R₅)₂, PX(R₇)₂ or COCH₂PX(R₇)₂; Z =R₅, OR₅, 1-4C haloalkyl, (1-4C)alkoxy(1-4C)alkyl, phenoxy(1-4C)alkyl, 1-4C alkylamino, or phenylamino opt. substd. by halogen, 1-4C alkoxy or 1-4C alkyl; R₄ =R₅, CXR₅ or CXXR₅; R₅ =1-8C alkyl or phenyl, pyridyl or

benzyl opt. substd. by 1-3 of 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, halogen, CF3 or NO2; R6 =H, halogen, OH, R5 or OR5; R7 =R6, SH or SR5; m =0-5; n =0-3.

Herbicidal compsns. contg. cpds. (I) included those excepted above, are also new.

USE/ADVANTAGE - (I) have pre- and post-emergence activity against broad-leaved and grass weeds and are stated to be useful for selective weed control in crops. (

Title Terms: NEW; HETEROCYCLE; ANILIDE; DERIVATIVE; USEFUL; HERBICIDE

Derwent Class: C02

International Patent Class (Additional): A01N-037/22; A01N-043/34;

A01N-047/16; A01N-057/08; A01N-057/24; C07D-211/60; C07D-241/04;

C07D-241/24; C07D-265/30; C07D-279/06; C07D-401/06; C07D-413/06;

C07D-417/06; C07F-009/65

File Segment: CPI

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3636278 A1



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 36 36 278.6
②2 Anmeldetag: 24. 10. 86
②3 Offenlegungstag: 5. 5. 88

⑤1 Int. Cl. 4:
C07 D 211/60

C 07 F 9/65
A 01 N 43/40
A 01 N 47/16
A 01 N 57/08
C 07 D 211/96
C 07 D 241/24
C 07 D 265/30
C 07 D 279/12
C 07 D 279/06
C 07 D 413/06
C 07 D 401/06

DE 3636278 A1

⑤1 // C07D 213:82,233:90,A01N 43:50,43:84,43:86,43:54,43:60,47:18,47:38,47:36

⑦1 Anmelder:

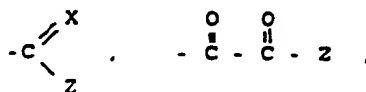
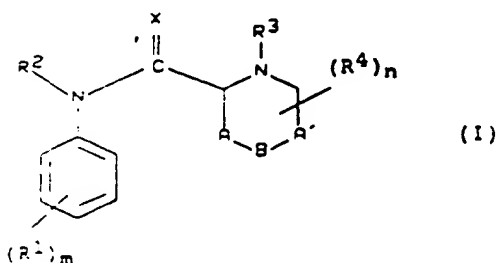
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:

Frey, Michael, Dr., 8906 Gersthofen, DE; Erhardt, Heinz, Dr., 8901 Rehling, DE; Mildenerberger, Hilmar, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Bauer, Klaus, Dr., 6054 Rodgau, DE; Bieringer, Herman, Dr., 6239 Vockenhausen, DE

⑤4 Herbizide Mittel auf der Basis von cyclischen α -Iminocarbon-säureaniliden sowie neue α -Iminocarbon-säureanilide und Verfahren zu ihrer Herstellung

Herbizide Mittel, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel I oder deren Salze



$-\text{SO}-\text{R}^6$, $-\text{SO}_2-\text{R}^6$, $-\text{SO}_2-\text{NHR}^5$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^5)_2$ oder $-\text{PX}(\text{R}^7)_2$; R^6 = unabhängig voneinander R^5 , CXR^5 oder CX_2R^5 ; $m = 0, 1, 2, 3, 4$ oder 5 ; $n = 0, 1, 2$ oder 3 bedeuten, als Wirkstoff(e) enthalten sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung werden beschrieben. Einige dieser Verbindungen sind neu und werden ebenfalls von der Erfindung umfaßt.

worin

A, A' = unabhängig voneinander CH_2 , S, außerdem einer von beiden CHR^4 , CR^4 , $>\text{SO}$ oder $>\text{SO}_2$; B = O, S, $>\text{SO}$, $>\text{SO}_2$ mit der Maßgabe, daß nicht A bzw. A' und B gleichzeitig O, S, $>\text{SO}$ oder $>\text{SO}_2$ sein können, ferner CH_2 , CHR^4 , $\text{C}(\text{R}^4)_2$, NR^5 , $>\text{NCXR}^5$ oder NCX_2R^5 ; X = O oder S, $\text{R}^1 = \text{Hal}$, NO_2 , XH , (subst.) Alkyl(oxy)(mercapto), Cycloalkyl(oxy)(mercapto), Alkenyl(oxy)(mercapto), Cycloalkenyl(oxy)(mercapto), Alkynyl(oxy)(mercapto), (subst.) Alkoxy-carbonyl(oxy)(mercapto), Alkoxy-carbonylmethylamino; $\text{R}^2 = \text{H}$ oder $(\text{C}_1-\text{C}_6)\text{Alkyl}$; $\text{R}^3 = \text{H}$, (subst.) Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy-carbonylmethyl, R^5 , Nicotinyl, 1-Imidazolyl-carbonyl oder einen Rest der Formeln

DE 3636278 A1

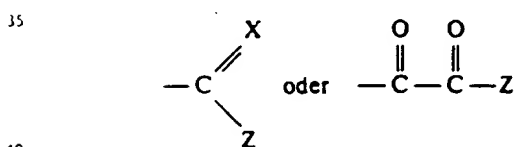
Patentansprüche

1. Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Verbindungen der Formel I oder deren Salze



worin

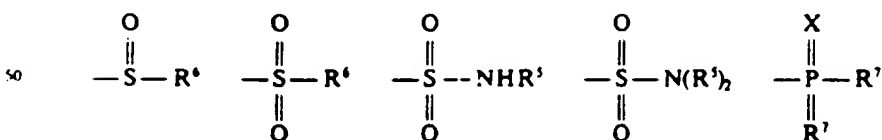
- 20 A, A' = unabhängig voneinander CH₂, S, außerdem einer von beiden CHR⁴, CR⁴, > SO oder > SO₂,
 B = O, S, > SO, > SO₂ mit der Maßgabe, daß nicht A oder A' und B gleichzeitig O, S, > SO oder > SO₂
 sein können, ferner CH₂, CHR⁴, C(R⁴)₂, > NR⁵, > NCXR⁵ oder > NCX₂R⁵,
 X = O oder S,
 R¹ = Hal, NO₂, (C₁–C₄)Alkyl, –X(C₁–C₄)Alkyl oder Reste (C₁–C₄)Alkoxy-carbonyl, wobei die letzten
 25 drei gegebenenfalls bis zu sechsfach mit Halogen oder OH substituiert sind, (C₃–C₄)Cycloalkyl,
 (C₃–C₄)Alkenyl, (C₃–C₄)Cycloalkenyl, (C₃–C₇)Alkynyl, (C₁–C₄)Alkoxy(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₄)Al-
 koxy(C₁–C₄)-alkoxy-carbonyl, (C₁–C₄)Alkoxy-carbonyl-(C₁–C₄)-alkoxy-carbonyl, (C₁–C₄)Alkoxy-
 carbonylmethylamino, –XH, –X(C₃–C₄)Cycloalkyl, –X(C₃–C₄)Alkenyl, –X(C₃–C₄)Cycloalken-
 30 nyl, –X(C₃–C₇)Alkynyl, –X[(C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl] oder –X[(C₁–C₄)Alkoxy-carbonyl],
 R² = H oder (C₁–C₄)Alkyl,
 R³ = H, (C₁–C₄)Alkyl, (C₃–C₄)Cycloalkyl, (C₁–C₄)Haloalkyl, (C₁–C₄)Alkoxy (C₁–C₄)alkyl,
 (C₁–C₄)Alkoxy-carbonylmethyl, Phenoxy(C₁–C₄)alkyl, R⁵, Nicotinoyl, 1-Imidazoly-carbonyl oder ei-
 nen Rest der Formel



worin

45 Z = (C₁–C₄)Alkoxy(C₁–C₄)alkyl, Phenoxy(C₁–C₄)alkyl, R⁵, OR⁵ oder (C₁–C₄)Alkylamino

bedeuten, ferner einen Rest der Formel



- 55 R⁴ = unabhängig voneinander R⁵, CXR⁵ oder CX₂R⁵,
 R⁵ = (C₁–C₄)Alkyl, Phenyl oder Benzyl, die beide bis zu dreifach durch (C₁–C₄)Alkyl, Hal, CF₃ oder
 NO₂ substituiert sein können,
 R⁶ = unabhängig voneinander H, Hal, R⁵, OH oder OR⁵,
 R⁷ = R⁵, SH oder SR⁵,
 60 m = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5
 n = 0, 1, 2 oder 3

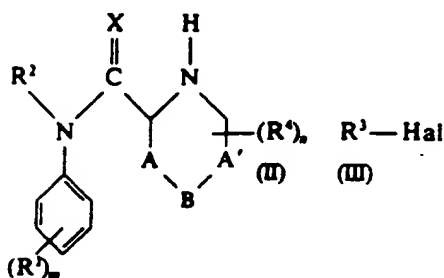
bedeuten, als Wirkstoff(e) enthalten.

2. Herbizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A, A', B=CH₂; X=O; R¹ = Al,
 65 (C₁–C₄)Alkoxy, (C₃–C₇)Alkinyloxy oder (C₁–C₄)Alkoxy-carbonyl(C₁–C₄)-alkoxy-carbonyl, R² = H;
 R³ = (C₁–C₄)Alkoxy-carbonyl, (C₁–C₄)Alkoxy-sulfonyl oder Di(C₁–C₄)Alkoxyphosphoryl; m = 1 oder 2 und
 n = 0 bedeuten.

3. Verbindungen der Formel I von Anspruch 1 mit Ausnahme der Verbindungen der Formel I worin m = 0

oder $m = 1$ und $R^3 = \text{H}$, Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I oder deren Salze gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Iminocarbonsäureanilide der Formel II



mit einem Halogenid der Formel III in Gegenwart einer Base umsetzt.

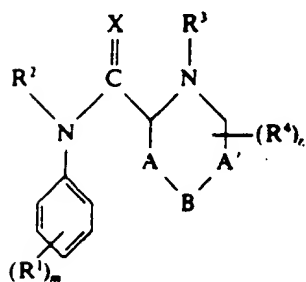
5. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als Herbizide.

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 auf die zu behandelnden Anbauflächen bzw. die zu behandelnden Pflanzen aufbringt.

Beschreibung

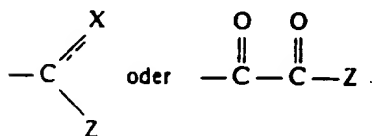
Cyclische α -Iminocarbonsäureanilide und deren Substitutionsprodukte weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirkung auf. Einige dieser Verbindungen sind aus Tetrahedron Letters 22 (1981), 2411, Acta Chim. Scand. 11 (1957) 1183 und JP-OS 78 31 669 bekannt. Über eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde jedoch nicht berichtet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher herbizide Mittel enthaltend eine Verbindung der Formel I oder deren Salze



worin

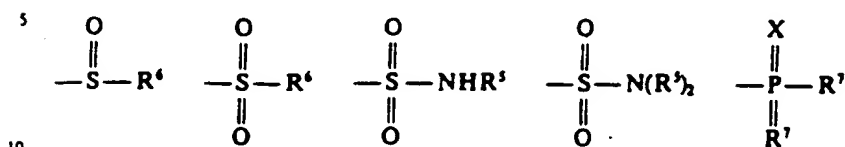
- A, A' = unabhängig voneinander CH_2 , S, außerdem einer von beiden CHR^4 , $\text{C}(\text{R}^4)_2$, $> \text{SO}$ oder $> \text{SO}_2$,
 B = O, S, $> \text{SO}$, $> \text{SO}_2$ mit der Maßgabe, daß nicht A oder A' und B gleichzeitig O, S, $> \text{SO}$ oder $> \text{SO}_2$ sein können, ferner CH_2 , CHR^4 , $\text{C}(\text{R}^4)_2$, $> \text{NR}^5$, $> \text{NCXR}^5$ oder $> \text{NCX}_2\text{R}^5$,
 X = O oder S,
 R¹ = Hal, NO_2 , $(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkyl}$, $-\text{X}(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkyl}$ oder $(\text{C}_1 - \text{C}_6)\text{Alkoxycarbonyl}$, wobei die letzten drei Reste gegebenenfalls bis zu sechsfach mit Halogen oder OH substituiert sind, $(\text{C}_3 - \text{C}_6)\text{Cycloalkyl}$, $(\text{C}_3 - \text{C}_6)\text{Alkenyl}$, $(\text{C}_3 - \text{C}_6)\text{Cycloalkenyl}$, $(\text{C}_3 - \text{C}_7)\text{Alkynyl}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkoxy}(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkoxy}(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{-alkoxycarbonyl}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_6)\text{Alkoxycarbonyl}-(\text{C}_1 - \text{C}_6)\text{-alkoxycarbonyl}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_6)\text{Alkoxycarbonylmethylamino}$, $-\text{XH}$, $-\text{X}(\text{C}_3 - \text{C}_6)\text{Cycloalkyl}$, $-\text{X}(\text{C}_1 - \text{C}_6)\text{Alkenyl}$, $-\text{X}(\text{C}_3 - \text{C}_6)\text{Cycloalkenyl}$, $-\text{X}(\text{C}_3 - \text{C}_7)\text{Alkynyl}$, $-\text{X}[(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkoxy}-(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{alkyl}]$ oder $-\text{X}[(\text{C}_1 - \text{C}_6)\text{Alkoxycarbonyl}]$,
 R² = H oder $(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkyl}$,
 R³ = H, $(\text{C}_1 - \text{C}_6)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_3 - \text{C}_6)\text{Cycloalkyl}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Haloalkyl}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkoxy}(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{Alkoxycarbonylmethyl}$, $\text{Phenoxy}(\text{C}_1 - \text{C}_4)\text{alkyl}$, R⁵: Nicotinoyl, 1-Imidazolylcarbonyl oder einen Rest der Formel



worin

Z = (C₁–C₄)Alkoxy(C₁–C₄)alkyl, Phenoxy(C₁–C₄)alkyl, R⁵, OR⁵ oder (C₁–C₄)Alkylamino

bedeuten, ferner einen Rest der Formel



R⁴ = unabhängig voneinander R⁵, CXR⁵ oder CX₂R⁵,

R⁵ = (C₁–C₄)Alkyl, Phenyl oder Benzyl, die beide bis zu dreifach durch (C₁–C₄)Alkyl, Hal, CF₃ oder NO₂ substituiert sein können,

R⁶ = unabhängig voneinander H, Hal, R⁵, OH oder OR⁵,

R⁷ = R⁶, SH oder SR⁵,

m = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5

n = 0, 1, 2 oder 3

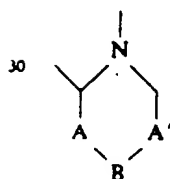
bedeuten.

Im vorstehenden bedeutet Hal vorzugsweise F, Cl oder Br.

Die obengenannte Formel I umfaßt auch alle optischen Isomeren und Isomerengemische der entsprechenden Verbindungen sowie deren landwirtschaftlich verträgliche Salze.

Die Verbindungen der Formel I, ausgenommen solche, in denen m=0 oder m=1–3 und R³=H, Alkyl oder Cycloalkyl ist, sind neu. Diese neuen Verbindungen sind daher gleichfalls Gegenstand der Erfindung.

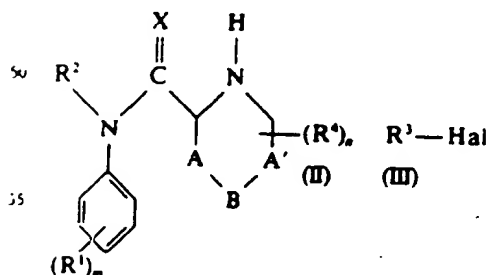
Als Reste



kommen bevorzugt in Frage der Piperidin-, Piperazin-, Morpholin-, Tetrahydro-1,4-thiazin- oder Tetrahydro-1,3-thiazin-Ring, die entweder unsubstituiert oder in der oben angegebenen Weise substituiert sein können sowie gegebenenfalls deren Sulfoxide oder Sulfone, wobei n=0 besonders bevorzugt ist.

Bevorzugt seien unter den Verbindungen der Formel I solche genannt, bei denen bedeuten: A, A', B=CH₂; X=O; R¹=Hal, (C₁–C₄)Alkoxy, (C₃–C₇)Alkinyloxy oder (C₁–C₆)Alkoxy-carbonyl(C₁–C₄)alkoxy-carbonyl; R²=H; R³=(C₁–C₄)Alkoxy-carbonyl, (C₁–C₄)Alkoxy-sulfonyl oder Di(C₁–C₄)Alkoxy-phosphoryl; m=1 oder 2 und n=0.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, wobei ein α-Iminocarbonsäureanilid der Formel II mit einer Verbindung der Formel III in Gegenwart einer Base umgesetzt wird



Die Umsetzung wird in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Diethylether, Toluol oder Acetonitril bei Temperaturen von 0–80°C, vorzugsweise bei 20–40°C durchgeführt. Als Base können tertiäre Amine wie Triethylamin oder Pyridin oder anorganische Basen wie Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat eingesetzt werden.

Die α-Iminocarbonsäureanilide der Formel II werden durch Umsetzung der entsprechenden α-Iminocarbonsäurehydrochloride mit dem entsprechenden Anilin in Anlehnung an das von B. af Ekenstam (Acta Chim. Scand. 11, 1183 (1957)) beschriebende Verfahren hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schädipflanzen auf wie z. B. Avena fatua, Alopecurus, Setaria, Digitaria, Echinochloa, Sorghum, Imperata, Acropyron, Galium, Amaranthus, Abutilon,

Ipomoea, Sinapis, Viola, Lamium, Veronica, Cirsium, Rumex, Sesbania. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaaf-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert, oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis fünf Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Mittel beseitigt werden kann.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z. B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur Ernteerleichterung wie z. B. durch Auslösen von Desikkation, Abszission und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Wirkkomponenten, als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Beizmittel, Stäubemittel, Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem (den) Wirkstoff(en) außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff oder Netzmittel wie polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und/oder Dispergierhilfsmittel wie ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsäures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z. B. durch Auflösen der Wirkstoffe in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösemittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitansäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel kann man durch Vermahlen der Wirkstoffe mit feinverteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdüsen der Wirkstoffe auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolin, oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblicher Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 0,05 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff(en), versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgierr-, Penetrations-, Lösemittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubbörmige und granuliert zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

Auch Mischungen der Mischformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z. B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Düngemitteln, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind gegebenenfalls möglich.

OS 36 36 278

Nachstehend seien einige Formulierungsbeispiele aufgeführt:

Formulierungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Wirkstoff mit 90 Gewichtsteilen Talkum oder einem anderen Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel 2

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stüftmühle mahlt.

Beispiel 3

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoff mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich ca. 255 bis über 377°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

Beispiel 4

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen Wirkstoff(e), 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertem Nonylphenol (10 EO) als Emulgator (EO: Ethylenoxid-Einheiten).

Chemische Beispiele

Beispiel 1

1-Ethoxycarbonylpiperidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-chlor-5-methoxy)anilid

Zu einer Lösung von 3,6 g (13 mmol) Piperidin-2-carbonsäure-(2-chlor-4-fluor-5-methoxy)anilid und 2,7 g (27 mmol) Triethylamin in 70 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,5 g (14 mmol) Chlorameisensäureethylester in 30 ml Toluol getropft. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 50°C nach, saugt vom ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht die Lösung zweimal mit halbkonzentrierter Salzsäure und zweimal mit Wasser. Man trocknet über Natriumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand im Vakuum. Man erhält 4,0 g (86 Gew.-%) 1-Ethoxycarbonylpiperidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-chlor-5-methoxy)anilid als hellgelbes, zähes Öl.

Beispiel 2

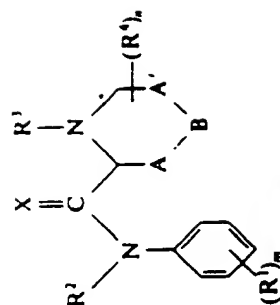
1-Diethoxyphosphoryl-piperidin-2-carbonsäure-(4-chlor)-anilid

Zu einer Lösung von 3,47 g (14,5 mmol) Piperidin-2-carbonsäure-(4-chlor)anilid und 2,93 g (29 mmol) Triethylamin in 40 ml Acetonitril wird unter Rühren eine Lösung von 2,50 g (14,5 mmol) Diethylchlorophosphat in 30 ml Acetonitril getropft. Man rührt drei Stunden bei 40°C nach und gießt das Gemisch in Eiswasser (dreifache Volumen).

Man extrahiert mit 3 x 100 ml Methylenchlorid, wäscht die vereinigten organischen Auszüge mit 2 x 50 ml 2 n HCl und 2 x 50 ml Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, dem Verreiben des Rückstands mit Diisopropylether, dem Absaugen und anschließendem Trocknen erhält man 3,80 g (70 Gew.-%) 1-Diethoxyphosphoryl-piperidin-2-carbonsäure-(4-chlor)-anilid als hellbraunes Pulver (Schmelzpunkt 169–172°C).

Tabelle I

Verbindungen der Formel I



Bei- spiel	(R ¹) _m	R ²	R ³	(R ⁴) _n	A	B	A'	X	Fp [°C]
3	4-Cl	H	CH ₃ CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	170
4	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	CH ₃ CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Öl
5	4-Cl	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Öl
6	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Öl
7	4-Cl	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Öl
8	4-Cl	H		—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	60–62
9	4-Cl	H		—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	110–115
10	4-Cl	H	4-NO ₂ —C ₆ H ₄ CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	180–185
11	4-Cl	H	C ₆ H ₅ CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	74–78
12	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	4-NO ₂ —C ₆ H ₄ CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	61–63
13	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₆ H ₅ CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Öl
14	4-CF ₃	H	C ₆ H ₅ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Öl

Bei- spiel	(R ¹) _m	R ²	R ³	(R ⁴) _n	A	B	A'	X	Fp [°C]
15	4-Cl,	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
16	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—P—(OH)}_2 \end{array}$	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
17	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	desgl.	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
18	4-Cl	H	C ₆ H ₅ —SO ₂ —	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
19	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₆ H ₅ —SO ₂ —	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
20	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—P—OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
21	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	desgl.	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
22	4-Cl	H	desgl.	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
23	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	desgl.	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
24	4-Cl	H	C ₆ H ₅ —SO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
25	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₆ H ₅ —SO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
26	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₆ H ₅ CH ₂ —	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
27	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	CH ₃ OCH ₂ —	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	0
28	4-Cl	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	S	CH ₃	CH ₃	O	0
29	2-F, 4-Cl	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	S	CH ₃	CH ₃	O	0
30	4-Cl	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	CH ₃	S	CH ₃	O	0
31	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	CH ₃	S	CH ₃	O	0
32	4-Cl	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	CH—CH ₃	O	CH—CH ₃	O	0
33	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	CH ₃	O	CH ₃	O	0
34	4-Cl	H	C ₂ H ₅ OOC—	—	CH ₃	NCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	O	0

Be- spiel	(R ¹) _m	R ²	R ³	(R ⁴) _n	A	B	A'	X	Fp [°C]
35	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₆ H ₅ OOC—	—	CH ₃	NCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	O	
36	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₆ H ₅ OOC—	—	CH ₃	CH—CH ₃	CH ₃	O	
37	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₆ H ₅ OOC—	2,6-(CH ₃) ₂	CH ₃	O	CH ₃	O	
38	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---P(OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
39	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---P(OH)}_2 \end{array}$	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
40	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---OCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
41	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	—SO ₃ H	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
42	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---OCH}_3 \end{array}$	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
43	3-COOH(CH ₃)COOC ₂ H ₅ , 4-Cl	H	C ₆ H ₅ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
44	3-COOH(CH ₃)COOC ₂ H ₅ , 4-Cl	H	C ₆ H ₅ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
45	4-Cl	H	—SO ₃ —CH ₃	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
46	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	—SO ₃ —CH ₃	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
47	4-Cl	H	—SO ₃ —OCH ₃	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
48	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	i-C ₄ H ₉ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
49	4-Cl	H	i-C ₄ H ₉ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	
50	4-Cl	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Öl
51	4-Cl	H	(CH ₃) ₂ N—SO ₃ —	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	146–148
52	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	(CH ₃) ₂ N—SO ₃ —	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	

Bei- spiel	(R') _m	R ²	R ³	(R') _n	A	B	A'	X	Fp [°C]
53	4-Cl	H	C ₂ H ₅ OOC—CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	146–148
54	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₂ H ₅ OOC—CO—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
55	4-Cl	H	CH ₃ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	S	0	
56	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	CH ₃ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	S	0	
57	4-Cl	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	S	CH ₃	0	
58	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	S	CH ₃	0	
59	3-COOCH ₂ CF ₃ , 4-Cl	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
60	3-COOCH ₂ CH ₂ OH, 4-Cl	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
61	3-COOC ₂ H ₅ , 4-OC ₂ H ₅	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
62	3-COOC ₂ H ₅ , 4-OCF ₃ CHF ₃	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
63	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃ , —C≡CH	H	C ₄ H ₉ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	108–110
64	4-Cl	H	H	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	143–145
65	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	H	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
66	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	CH ₃	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
67	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₂ H ₅ OOC—CH ₂ —	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
68	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₂ H ₅ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	SO	CH ₃	0	
69	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₂ H ₅ CH ₂ OOC—	—	CH ₃	SO ₂	CH ₃	0	
70	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	
71	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	H	C ₄ H ₉ OCH ₂	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	

OS 36 36 278

Biologische Beispiele

Die Schädigung der Unkrautpflanzen bzw. die Kulturpflanzenverträglichkeit wurde gemäß einem Schlüssel bonitiert, in dem die Wirksamkeit durch Wertzahlen von 0—5 ausgedrückt ist. Dabei bedeutet:

- 0 = ohne Wirkung bzw. Schaden
- 1 = 0—20% Wirkung bzw. Schaden
- 2 = 20—40% Wirkung bzw. Schaden
- 3 = 40—50% Wirkung bzw. Schaden
- 4 = 60—80% Wirkung bzw. Schaden
- 5 = 80—100% Wirkung bzw. Schaden

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen wurden in Plastiktöpfen ($\varnothing = 9$ cm) in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern von Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden dann als wäßrige Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung wurden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkrautpflanzen gehalten (Temperatur 23 plus/minus 1°C, relative Luftfeuchte 60—80%).

Die optische Bonitur der Pflanzen bzw. Auflaufschäden erfolgte nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3—4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

2. Unkrautwirkung im Nachauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Plastiktöpfen ($\varnothing = 9$ cm) in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt.

Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach ca. 3—4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen (Temperatur 23 plus/minus 1°C, relative Luftfeuchte 60—80%) die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen auch im Nachauflauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf.